

T S1/3,DS,BA/ALL

1/3,DS,BA/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004348135

WPI Acc No: 1985-175013/198529

XRAM Acc No: C85-076431

Hardenable organopolysiloxane compsn. giving a rubbery elastic film -
contains polyvinyl end-blocked organopolysiloxane, mercaptoalkyl
polysiloxane and sensitiser

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60104158	A	19850608				198529 B
JP 86056257	B	19861201				198652 B

Priority Applications (No Type Date): JP 830 A 19831109; JP 83210544 A
19831109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60104158	A	7		

Abstract (Basic): JP 60104158 A

Compsn. (I) consists of 100 pts.wt. organopolysiloxane end-blocked
with polyvinyl gps. and of formula (II), 0.1-50 pts.wt.
mercaptoalkyl-contg. organopolysiloxane with at least two siloxane
units of formula (III), and 0-10 pts.wt. sensitiser (IV). In (II), R1,
R2 and R3 are independently monovalent hydrocarbon gps. contg. no
unsatd. bonding; a is 2 or 3; and n is a positive integer. In (III), R4
is alkylene; R5 is a monovalent organic gp.; and b is 0, 1 or 2.

USE/ADVANTAGE - (I) can give a rubbery elastic film producing no
surface tack under short irradiation with UV, radioactive or electron
beam radiation. It can be used, e.g., as electrical insulating potting
material or printed board coating material.

0/0

?

⑫ Int. Cl.⁴
C 08 L 83/07
//C 08 L 83/07
83:08

識別記号

庁内整理番号
7016-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月8日

7016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑮ 特 願 昭58-210544

⑯ 出 願 昭58(1983)11月9日

⑰ 発 明 者 青 木 寿 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑱ 発 明 者 原 保 昭 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 近 藤 清 宏 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

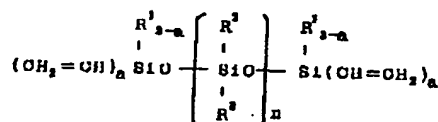
明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

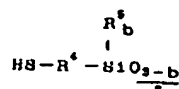
2. 特許請求の範囲

1. A) 式



(ここにR¹、R²、R³は同一または異なる不飽和結合を含まない1価炭化水素基、aは2または3、nは正数)で示される分子末端端が多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサン 100重量部

B) 一般式



明細書の浄書(内容に変更なし)

(ここにR⁴はアルキレン基、R⁵は1価の有機基、bは0、1または2)で示されるシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有するメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサン 0.1~50重量部

C) 増感剤 0~10重量部
とからなることを特徴とする硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に短時間の紫外線、放射線、電子線照射で表面タックの全くないゴム弾性皮膜を与える硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

ゴム弾性皮膜を形成し得るシリコン組成物については両末端端がヒドロキシ基で封鎖されたオルガノポリシロキサンに加水分解可能な多官能性シ

明細書の序言(内容に変更なし)

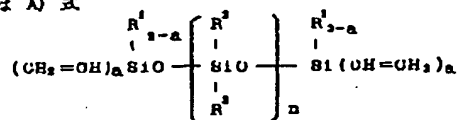
ランまたはシロキサンと重金属カルボン酸塩などの触媒を添加し、これらを縮合反応させるもの、ビニルメチルポリシロキサンとオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応させるものが一般的とされているが、この縮合反応によるものは硬化時間が長く、硬化時には縮合物の微塵により収縮が生じ易いという欠点があり、付加反応物については60℃以下のような低温ではキユアー性がわるく、過硬化性のものにはこれらのシロキサンを混合した後のポットライフが数分以内であるという短い不利があつた。

そのため、キユアー性のすぐれた紫外線照射で常温硬化し得るメルカプト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物を提案されている(特公開54-6512号公報、特公開57-34318号公報参照)が、この組成物はこれから得られる硬化物

明細書の序言(内容に変更なし)

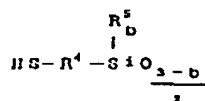
が表面タフク性、ゴム強度に限界があり、ゴム弾性体として好ましい物性をもつものではなく、したがってすぐれたゴム弾性皮膚層を与えないという欠点があり、多官能性ビニル基含有オルガノポリシロキサンと有機過酸化物とからなる組成物を紫外線照射により硬化させるという方法(特開昭55-125123号公報参照)には硬化速度が遅いという不利がある。

本発明はこのような不利を解決した硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するもので、これはA)式



(ここに R^1 、 R^2 、 R^3 は同一または異なる不飽和結合を含まない1価炭化水素基、 a は2または3、 n は正数)で示される分子末端端が多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサン100

近似的、B)一般式

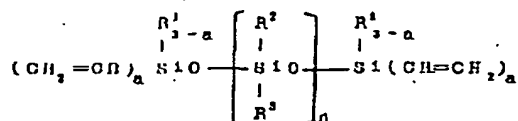


(ここに R^4 はアルキレン基、 R^5 は1価の有機基、 b は0、1または2)で示されるシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有するメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサン0.1~50重量部、C)増感剤0~10重量部、とからなることを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らは紫外線、放射線、電子線硬化性のオルガノポリシロキサンの改質について種々検討した結果、メルカプト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物において、このビニル基含有オルガノポリシロキサンとして特に前記したような式で示される多ビニル基で末端が封鎖されたオルガノポリシロキサンを選択し、またメルカプト基含有オルガノポリシロキサンとし

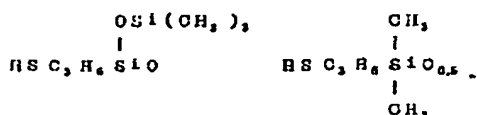
て前記した式で示されるシロキサン基を少なくとも2個有するメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサンを選択すれば、この組成物が1秒以下の紫外線照射あるいは数mrad以下の電子線照射で容易にしかも短時間で深部まで硬化して表面タフクの余くないゴム弾性皮膚層を与えるということを見出すと共に、このようにして得られたゴム弾性体は例えば伸長率が500%にも達するものとなることができること。また、硬化時に体積の増減が非常に少なく、耐熱性、耐久性にすぐれており、紫外線露光時にもエージングによる物性劣化がないということを確証して本発明を完成させた。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物を構成するA)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンは式



で示されたものであり、この R^1 、 R^2 、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などの^{アル}アルキル基、キシレン基などのアルカリール基などで例示される。好ましくは炭素数が1~19の不飽和結合を含まない同一または異種の1価炭化水素基とされるものであるが、その分子鎖末端が多ビニル基で封鎖されていることが必要とされるので a 値は2または3とし、またこの n 値はこのオルガノポリシロキサン中の25℃における粘度が30~10万cS、好ましくはこれを溶解剤添加するための利便性から500~20,000cSの範囲となるような数値とすればよい。

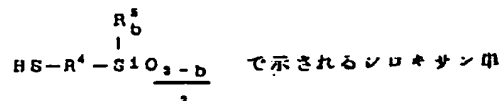
また、このオルガノポリシロキサン組成物を構



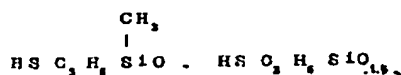
が例示される。この b) 成分は a) 成分としての多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンと反応させるものであることから、上記したシロキサン基をその分子中に少なくとも2個有するものとする必要があり、粘度は5~500cS (25℃) 程度のものである。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した a) 成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンと b) 成分としてのメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサンとを均一に混合することによつて得ることができるが、これらの配合比は a) 成分100重量部に対し、 b) 成分が0.1重量部以下では目的とする弾性をもつ硬化膜を得ることができず、これを50重量部以上と

成する b) 成分としてのメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサンは一般式



位を分子中に含むものであり、 R^4 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのようなアルキレン基、 R^5 はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、ベンジル基などの^{アル}アルキル基、キシレン基などのアルカリール基、さらにはトリオルガノシロキサン基で例示される1価の有機基、 b 値が0、1または2とされるものである。このような一般式のシロキサン単位としては



すると、エージングによるゴム物性の劣化が著しく、初期のゴム弾性が得られず、硬度だけが高くなつてしまい、ゴム物性が極端に劣るという不利が生じるので、 a) 成分100重量部に対し b) 成分0.1~50重量部の範囲とする必要がある。しかし、この配合範囲内でこの組成物の硬化が遅いような場合にはこれに c) 成分として公知の増感剤を添加してもよく、この増感剤としてはアセトフェノン、プロピオンフェノン、ベンゾフェノン、キサントーン、フルオレン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アンスラキノリン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-エチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトンなどが例示され、これらの添加量はその種類、必要とされる硬化速度などで適宜に定めればよいが、概ね前記した a) 成分100重量部に

対し1000部以下とすればよい。また、このオルガノポリシロキサン組成物には必要に応じポットライフ延長剤として作動するハイドロキノンなどのような酸化防止剤を50~1,000ppmの範囲で添加してもよく、またその使用目的においてシオルガノポリシロキサン、各種着色剤、充てん剤およびチクソトロピー剤としての微粉末シリカ、酸化チタン、カーボンブラック、リトボン、微粉末金属粉など、さらには可塑剤、拡張剤、安定剤、接着促進剤、粘着剤などを添加してもよい。なお、このオルガノポリシロキサン組成物は通常無溶剤のものとして使用されるが、場合によつては溶剤添加したものであつてもよく、この溶剤としてはヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトン、アセ

トンなどのケトン類などが例示される。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は光(紫外線)あるいは電子線など、例えば1.0秒以下の紫外線照射、5Mrad以下の電子線照射によつて容易にかつ速やかに硬化してゴム弾性をもつ硬化膜を与えるが、この光線としては紫外線の波長に富むキセノンランプ、低圧、中圧、高圧の水銀灯を、また電子線源としてはバンデグラフ型、共振変圧器型、有線型、ダイナミクロン型、高周波型の各種電子線加速器から放出される50~1,000KeV、好ましくは100~300KeVの範囲のエネルギーをもつ電子線を用いることがよい。更にくわしくは紫外線については単位長さ当りの出力が80~160W/cmで発生波長が365nmが主波長にて230~450nmまで波長域を有するものを使用すればよく、照射時間は一般に数秒以下であるが、熱の影響を受けないためにも短時間であることが好ましく、それ故1.0秒

以下の照射時間が好ましい。電子線についてはスポットビームを高速照射するか、リニアフィラメントから連続したカーテン状のビームを照射すればよく、紫外線については電界入り160W/cmのランプ1灯につき1秒以下の照射時間の範囲とすればよい。なお、電子線の照射線量については0.1~10Mradの範囲とすればよい。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した特性をもっているため各種方面に広く使用することができ、これは従来公知の常温硬化性シリコンゴムの用途、例えば電気絶縁性のポットイング材、プリント基板用コーティング材、ガラススリブ用コーティング材、建築用シーリング材などとして有用とされるほか、プラスチック基材へのコーティング材、電気絶縁用塗膜、接着剤、さらには潤滑剤としても使用することができ、いずれの場合にも被処理面に機械的特性、耐熱性、耐候性、耐水性などにすぐれたゴム弾性をもつ硬

化皮膜を与えるという有利性をもっている。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部は重量部、粘度は25℃における測定値を示したものである。

実施例1.

両末端がトリビニルシリル基で封鎖された、粘度が10,000cSのシメチルポリシロキサン95部に、 $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ で示されるシロキサン基を分子中に10部含有する、両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、粘度が25cSのメルカプトプロピル基含有メチルポリシロキサン5部、微粉末シリカ15部、4-エチルベンゾフェノン2部およびハイドロキノン500ppmを添加し、これらを三本ロールに2回通してオルガノシロキサン組成物を作った。

つぎにこの組成物を厚さ2mmのシート状に成形し、これに高圧水銀ランプ(160W/cm)から

の紫外線を80mmの距離から1.0秒間照射したところ、硬化して第1表に示したような物性をもつ弾性をもつシートとなつた。

また、上記において4-エチルベンゾフェノン添加せずにして得た組成物から作つた厚2mmのシートに、低エネルギー電子加速浴(エネルギー・サイエンス社製)から2 Mrad の電子線を照射したところ、これも弾性のすぐれたシートとなり、これは第1表に示したとおりの物性を示した。

なお、比較のため上記におけるジメチルポリシロキサンに代えて、両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位99.5モル%、ビニルジメチルシロキサン単位0.5モル%の粘度が10.000 cSのジメチルポリシロキサン(比較例1)、両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が99.5モル%、ビニルメチルシロキサン単位が0.5モル%で粘度が10.000 cSであるメチ

ルポリシロキサン(比較例2)および両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が95.0モル%、ビニルメチルシロキサン単位が5.0モル%で粘度が10.000 cSのメチルビニルポリシロキサン(比較例3)を用いて上記と同様にしてオルガノポリシロキサン組成物を作り、これを厚さ2mmのシートとし、これに上記と同様に紫外線、電子線を照射したところ、得られた硬化物の物性は第1表に併記したとおりであつた。

明細書の序言(内容に変更なし)

硬化方式	試料名	表面タック性	硬化状況	物性	
				硬度	伸び率(%)、引張強度(kg/cm ²)
紫外線照射	実施例1	無	ゴム弾性体	10	8
	比較例1	有	生ゴム状	485	不
	2	有	ゴム状	90	11
	3	無	ゴム状	10	5
電子線照射	実施例1	無	ゴム弾性体	13	10
	比較例1	有	生ゴム状	480	不
	2	有	ゴム状	89	11
	3	無	ゴム状	20	6

実施例2

両末端がジビニルメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位97モル%、ジフェニルシロキサン単位3モル%からなる、粘度が5.000 cSのメチルフェニルビニルシロキサン油状物95部に、両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メルカプトプロピル(メチル)シロキサン単位50モル%、ジメチルシロキサン単位50モル%からなる、粘度が50 cSであるメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサン8部、微粉末シリカ15部、ハイドロキノロン50ppm および増感剤としてのベンゾインエチルエーテル2部を添加してオルガノポリシロキサン組成物を作り、これを厚さ2mmのシートに成形してからこれに実施例1と同様に紫外線を照射したところ、第2表に示したとおりの物性をもつゴム弾性体となつた。

また上記において増感剤を添加しないほかは上

物性を示した。

手続補正書

昭和59年 3 月 16 日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第210544号

2. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地

事務所 (信越化学工業株式会社)

氏 名 山本 亮

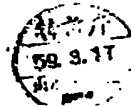


5. 補正命令の日付

発送日 昭和59年2月28日

6. 補正の対象

明 細 書



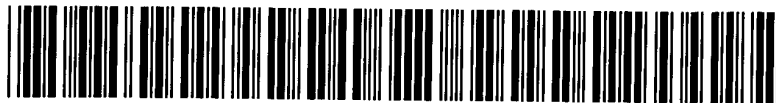
7. 補正の内容

明細書第1頁、2頁、3頁、4頁、17頁、19頁および
21頁を別紙のとおりタイプ浄書したものと差し替える。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁護士 山本 亮





Creation date: 11-07-2003

Indexing Officer: SMITRADARMBI - SUPAWAN MITRADARMBIDHAKS

Hoi Si. PONG

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 10067374

Legal Date: 20-05-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	FOR	19
3	NPL	3

Total number of pages: 24

Remarks:

Order of re-scan issued on